

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-356377

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/622

B28B 11/08

G01N 27/409

(21)Application number : 2001-167177

(71)Applicant : DENSO CORP

(22)Date of filing : 01.06.2001

(72)Inventor : INADA HIROSHI

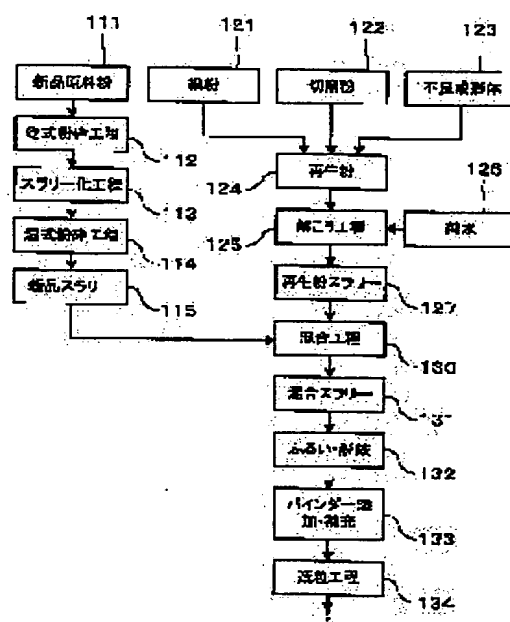
## (54) METHOD OF MANUFACTURING CERAMIC COMPACT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a ceramic compact capable of reusing wastes and defectives generated in the manufacturing processes.

**SOLUTION:** The ceramic compact is manufactured by the processes as follows: a fine powder eliminating process eliminating fine powder smaller than predetermined size from granulated powder in the slurry; a forming process forming the primary formed compact from the slurry containing the granulated powder; a grinding process grinding the obtained primary formed compact into expected shape to be fired; a deflocculating process 125 deflocculate the fine powder  $\leq 5 \mu\text{m}$  eliminated in the fine powder eliminating process so as to contain by  $\geq 50 \text{ wt.}\%$ , and also mixing water to obtain reclaimed slurry; and thereby the obtained reclaimed slurry is at least formed into the formed compact to be fired, then it is fired.

(図1)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-356377

(P2002-356377A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 4 B 35/622

B 2 8 B 11/08

2 G 0 0 4

B 2 8 B 11/08

C 0 4 B 35/00

D 4 G 0 3 0

G 0 1 N 27/409

G 0 1 N 27/58

E 4 G 0 5 5

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-167177(P2001-167177)

(22) 出願日 平成13年6月1日 (2001. 6. 1)

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 稲田 洋

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社  
デンソー内

(74) 代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

Fターム(参考) 2G004 BB01 BD04 BE04 BE22 BF03

BF04 BF05 BF08

4G030 AA12 AA17 GA05 GA11 GA18

4G055 AA08 CA01

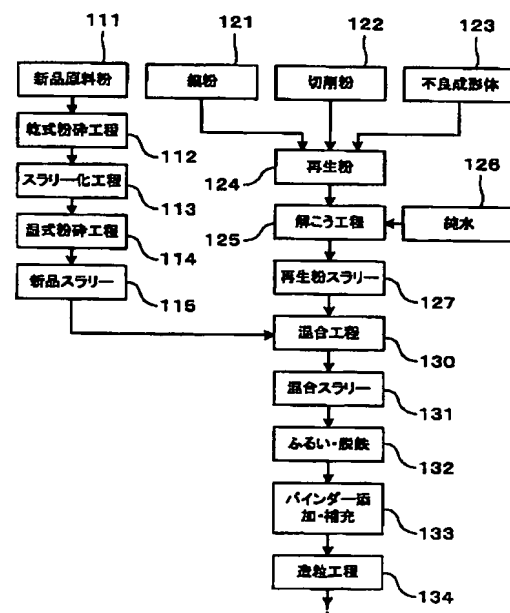
(54) 【発明の名称】 セラミック体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造工程中で生じた廃材や不良品を再利用可能なセラミック体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程と、造粒粉を含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、細粉除去工程において除去された細粉を、粒子径5 $\mu$ m以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程125と、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となす。

(図1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程と、造粒粉を含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、細粉除去工程において除去された細粉を、粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法。

【請求項2】 造粒粉を含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、研削工程において発生した研削粉を回収する研削粉回収工程と、回収工程において回収された研削粉を、粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法。

【請求項3】 未焼成形体を検査し不良成形体を除去する検査工程と、検査工程において除去された不良成形体を回収する不良成形体回収工程と、不良成形体回収工程において回収された不良成形体を、粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法。

【請求項4】 スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程と、造粒粉を含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、細粉除去工程において除去された細粉を一次粒子となるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、該解こう工程は真空脱気しつつ行い、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法。

【請求項5】 請求項4において、上記解こう工程中の真空脱気において、解こう工程の真空度は $-53\sim-80\text{kPa}$ とすることを特徴とするセラミック製造体の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項において、上記解こう工程は、粒子径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で90%以上含まれるように解こうすることを特徴とするセラミック体の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項において、上記再生スラリーに対し、少なくとも新品原料粉をスラ

リー化し、該スラリー中の一次粒子を造粒粉となす造粒工程から得られた新品スラリーを混合しておくことを特徴とするセラミック体の製造方法。

【請求項8】 新品原料粉をスラリー化し、該スラリー中の一次粒子を造粒粉となす造粒工程から新品スラリーを得るスラリー化工程と、スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程と、造粒粉を含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、細粉除去工程において除去された細粉を一次粒子となるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、再生スラリーに対し上記新品スラリーを導入する混合工程と、該混合工程において、まず再生スラリーを導入し、その後は上記新品スラリーと再生スラリーとを交互に導入し、未焼成形体を焼成してセラミック体となす焼成工程よりなり、2度目以降の工程における造粒工程は、混合スラリーを用いて行うことを特徴とするセラミック体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、例えば各種ガスセンサ素子に利用される固体電解質体や絶縁基板等に利用されるセラミック体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】新品原料粉にバインダーを導入してスラリー化し、該スラリーを成形して未焼成形体を得る。この未焼成形体を焼成することでセラミック体を得る方法が従来よく知られている。

【0003】

【解決しようとする課題】近年、セラミック体の製造方法において、原料コストの削減や資源保護の観点から、成形のプロセス中に発生する廃材や不良品を有効活用することが求められている。

【0004】本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、製造工程中で生じた廃材や不良品を再利用可能なセラミック体の製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題の解決手段】第1の発明は、スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程と、造粒粉を含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、細粉除去工程において除去された細粉を、粒子径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法。にある（請求項1）。

【0006】第2の発明は、造粒粉を含むスラリーを一

10

20

30

40

50

次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、研削工程において発生した研削粉を回収する研削粉回収工程と、回収工程において回収された研削粉を、粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法にある（請求項2）。

【0007】第3の発明は、未焼成形体を検査し不良成形体を除去する検査工程と、検査工程において除去された不良成形体を回収する不良成形体回収工程と、不良成形体回収工程において回収された不良成形体を、粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法にある（請求項3）。

【0008】第4の発明は、スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程と、造粒粉含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、細粉除去工程において除去された細粉を一次粒子となるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、該解こう工程は真空脱気しつつ行い、少なくとも得られた再生スラリーにより未焼成形体を成形し、焼成してセラミック体となすことを特徴とするセラミック体の製造方法にある（請求項4）。

【0009】第5の発明は、該スラリー中の一次粒子を造粒粉となす造粒工程から新品スラリーを得るスラリー化工程と、スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程と、造粒粉含むスラリーを一次成形体となす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程と、細粉除去工程において除去された細粉を一次粒子となるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程と、再生スラリーに対し上記新品スラリーを導入する混合工程と、該混合工程において、まず再生スラリーを導入し、その後は上記新品スラリーと再生スラリーとを交互に導入し、未焼成形体を焼成してセラミック体となす焼成工程よりなり、2度目以降の工程における造粒工程は、混合スラリーを用いて行うことを特徴とするセラミック体の製造方法にある（請求項8）。

【0010】第1～第5の発明は、いずれも、新品原料粉からセラミック体を得るプロセス上で発生し、従来であれば廃棄していた新品原料粉を含む成分を回収することで得られた再生スラリーを利用して未焼成形体を作成している。すなわち、第1、第4、第5の発明では、細粉除去工程においてスラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去するが、この細粉を再利用する。第2の発

明では、一次成形体を研削する際に生じた研削粉を回収して再利用する。また、第3の発明では、検査工程で不良成形体、つまり寸法等が公差を越える等した規格外品を除去するが、これを回収して、再利用する。

【0011】このため、第1～第5の発明によれば、新品原料粉を有効に活用することができる。このように、本発明は、製造工程中で生じた廃材や不良品を再利用可能なセラミック体の製造方法を提供することができる。

【0012】

10 【発明の実施の形態】上記第1の発明（請求項1）において、細粉除去工程において除去された細粉を、粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうする。粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子は新品原料粉における一次粒子と同程度の大きさであり、細粉の全重量の50%以上を上記粒径に解こうすることで、再生スラリーを新品スラリーと同様の状態とすることができる。仮に粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%未満である場合は、作成されたセラミック体に強度不足が生じ、クラック等が入るおそれがある。また、すべての粒子が5  $\mu\text{m}$ 以下である場合がもっとも好ましい。

20 【0013】また、上記解こうは平羽根を用いた攪拌、2軸バタフライの他、アジテータ等を用いて行うことができる（詳細は各実施例参照）。平羽根を用いることで、スラリー全体を攪拌することができ、十分な解こうを実現することができる。

【0014】また、2軸バタフライを用いることで、大きな凝集物を解砕することができ、同時に解こう分散を行うことができるため、特にスラリーが高い粘度を持つ場合、効率的な解こうを実現することができる。また、アジテータを用いることで、スラリーに剪断力をかけることができ、解こうを効率よく行うと共に、解こうの速度を高めることができる。

30 【0015】上記第2の発明（請求項2）においても、研削粉回収工程において回収した研削粉を該研削粉の全重量の90重量%以上が一次粒子となるように解こうする。詳細は上記第1の発明と同様である。

40 【0016】上記第3の発明（請求項3）においても、不良成形体回収工程において回収された不良成形体を、粒子径5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうする。詳細は上記第1の発明と同様である。

50 【0017】上記第4の発明（請求項4）において、細粉除去工程において除去された細粉を一次粒子となるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程を行う。この解こう工程は真空脱気された状態で行う。つまり、解こう工程を行う容器や器具を密閉し、真空ポンプ等を接続して、内部を減圧した状態とするのである。これにより、泡が立ち難くなり、内部空洞や穴の空いた造粒粉が生じ難く、成形時の不良を防止することができる。

【0018】次に、上記解こう工程中の真空脱気において、解こう工程の真空度は、 $-53 \sim -80 \text{ kPa}$ とすることが好ましい（請求項5）。これにより、真空に近い状態での脱気が行われ、気泡の殆どないスラリーを得ることができる。真空度が $-53 \text{ kPa}$ 未満である場合は、脱気不足となるおそれがある。真空度が、 $-80 \text{ kPa}$ を越えた場合は、解こうタンク内でスラリーが発泡し、後工程の造粒工程等において、所望の造粒粉が得がなくなるおそれがある。

【0019】また、上記解こう工程は、粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で90%以上含まれるように解こうすることが好ましい（請求項6）。これにより、新品（新材）のスラリーと同等の効果を得ることができる。粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で90%未満である場合は、成形したセラミック体にクラックが入るおそれがある。また、すべての粒子が $2 \mu\text{m}$ 以下である場合がもっとも好ましい。

【0020】また、上記再生スラリーに対し、少なくとも新品原料粉をスラリー化し、該スラリー中の一次粒子を造粒粉となす造粒工程から得られた新品スラリーを混合しておくことが好ましい（請求項7）。これにより、泡立ちが少なくなる。なお、再生スラリーのみで一時的成形体を作成することもできる。

【0021】上記第5の発明（請求項8）において、混合工程において、まず再生スラリーを導入し、その後は新品スラリーと再生スラリーとを交互に導入する。これを混合工程を行う容器等が所望量のスラリーで満たされるまで繰り返す。このように再生スラリーと新品スラリーとを混合することで、泡が立ち難くなる。これにより、内部空洞や穴の空いた造粒粉が生じ難くなり、成形時の不良を防止することができる。内部空洞や穴の空いた造粒粉から成形された一次成形体は、強度が不足しやすく、クラックが生じやすく、望ましくない。

【0022】なお、第5の発明においては、再生スラリー→新品スラリー→再生スラリーという手順で、最低3度にわけて導入することが望ましい。また、新品スラリー→再生スラリー→新品スラリーという手順でもよい。

【0023】

【実施例】以下に、図面を用いて本発明の実施例について説明する。

（実施例1）本発明にかかるセラミック体の製造方法について、図1～図8に示すごとく、説明する。まず、製造方法の概略について説明する。新品原料粉を準備し、乾式粉碎する乾式粉碎工程、粉碎された新品原料粉をスラリーとなすスラリー化工程、スラリーを攪拌し、新品スラリーを得る湿式粉碎工程、スラリー中の一次粒子を造粒粉となす造粒工程とを行う。なお、スラリー中の造粒粉より所定径未満の細粉を除去する細粉除去工程を行う。

【0024】また、造粒粉含むスラリーを一次成形体と

なす成形工程と、得られた一次成形体を研削して所望の形状の未焼成形体となす研削工程とを行う。なお、研削工程において発生した研削粉を回収する研削粉回収工程を行う。また、未焼成形体を検査し不良成形体を除去する検査工程と、検査工程において除去された不良成形体を回収する不良成形体回収工程とを行う。

【0025】そして、細粉除去工程において除去された細粉、回収工程において回収された研削粉、不良成形体回収工程において回収された不良成形体を、粒子径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が重量比で50%以上含まれるように解こうすると共に水を混合して再生スラリーを得る解こう工程を行う。そして、得られた再生スラリーに対し上記新品スラリーを導入する混合工程を行う。

【0026】以上のプロセスにより得られた未焼成形体を焼成して所望のセラミック体を得ることができ、2度目以降の工程における造粒工程は、混合スラリーを用いて行う。

【0027】以下、詳細に説明する。本例のセラミック体は、図7、図8に示すとき、コップ型のガスセンサ素子2における有底円筒の酸素イオン導電性固体電解質体21として利用されるものである。上記ガスセンサ素子2は、酸素イオン導電性のジルコニア製固体電解質体21と該固体電解質体21の外側の表面202に設けた被測定ガス側の外側電極212、固体電解質体21内部の使用時には基準ガスとなる大気導入される基準ガス室21に対面する内側電極211とを有する。

【0028】また、ガスセンサ素子2の出力を外部に引き出すためのリード部及び端子部が、それぞれ内側表面201及び外側表面202に対し、内側電極及211及び外側電極212と一体的に設けてある（図示略）。なお、上記内側及び外側電極211、212は白金電極である。

【0029】外側電極212の表面220はプラズマ溶射により形成した若干の通気性を持つアルミナセラミック製の溶射層22が設けてあり、該溶射層22の表面230は多孔質層23により被われている。この多孔質層23は被測定ガスである排ガス内に含まれる被毒物質をトラップするトラップ層として機能するよう構成される。溶射層22は被測定ガスの外側電極に対する到達時間や到達量を制御するための拡散抵抗層として機能するよう構成される。

【0030】次に、上記セラミック体の製造設備について説明する。なお、製造設備は図3～図5に分けて記載し、各図における接続部分はA、B、Cで示した。上記製造設備は、図3に示すごとく、回収された細粉、切削粉、不良成形体を蓄積するタンク311と、該タンク311からこれらをストレーナーやスクリーフィーダーを用いて移送するための台秤312と、該台秤312を、解こうタンクへ計量しながら移送するチェック台秤313とを有する。

【0031】また、図4に示すごとく、純水が貯蔵され、必要に応じて解こうタンク330に対し純水を送り込む純水タンク323と、チェック台秤313より細粉、切削粉、不良成形体をエアを用いて解こうタンク330に送り込む吸引式輸送装置324とを有する。また、解こうタンク330は、アジテーターが設けてあり、該アジテーターは駆動部333とローター331とステーター332とよりなる。

【0032】アジテーターのローター331及びステーター332とを図6に詳細に示す。同図に示すごとく、ローター331は環状本体374と、該環状本体374から図面下方に突出した複数本の突起部と375と、環状本体374から図面上方に伸びる3本の支持軸376とよりなる。

【0033】また、ステーター332は、円板状の本体371と、該本体371の外周に図面上方に突出した複数本の突起部372よりなる。ステーター332の径はローター331の径より一回り小さく、ステーター332の突起部372より内周側にローター331が収納されて、この中で回転することになる。なお、ローター331に設けられた支持軸376は解こうタンク330外部の駆動部333に接続され、駆動部333によってローター331が回転する。

【0034】また、解こうタンク330の中を減圧するため真空ポンプ336が設けてあり、解こうタンク330と真空ポンプ336との間には、細粉、切削粉、不良成形体等が真空ポンプ336に達して、真空ポンプ336を損傷することを防止するために集塵機335が設けてある。

【0035】図5に示すごとく、解こうタンク330から再生スラリーが送出される2機のスラリータンク341、342を設けてあり、上記送出を行う送出ポンプ337が両者の間に設けてある。また、上記スラリータンク341、342は攪拌器343、344をそれぞれ備えている。このスラリータンク341、342で再生スラリーと新品スラリーとから混合スラリーが得られる。

【0036】また、上記スラリータンク341、342からサービスタンク353へ混合スラリーを送出するための送出ポンプ345が設けてあり、サービスタンク353の手前には振動篩351と脱鉄器352とが設けてあり、サービスタンク353には攪拌器360が設けてある。また、サービスタンク353と接続された噴霧乾燥機360を有する。

【0037】次に、本例にかかるセラミック体の製造方法について説明する。まず、図1のステップ111に示すごとく、新品原料粉としてジルコニア粉末とイットリア粉末とを準備する。これらをステップ112に示すごとく、振動ミルに導入して乾式粉碎工程を行う。これにより、新品原料粉末がある程度細粒化された。

【0038】次いで、細粒化された新品原料粉末を水を

投入し、その後新品原料粉末を攪拌してスラリー化する。これがステップ113のスラリー化工程である。なお、この時点ではバインダーを導入しない。

【0039】次いで、ステップ114に示すごとく、上記スラリーを振動ミルを用いてばぐしてスラリーを攪拌し、湿式粉碎工程を行う。これにより、ステップ115に示すごとく、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下である粒子が全体の90%以上を占めた一次粒子を含有する新品スラリーを得る。

【0040】ところで、ステップ121～123に示すごとく、後述する各工程途中のプロセスにおいて集められた細粉、切削粉、不良成形体をそれぞれ図3にかかるタンク311に集める。タンク311から台秤312からチェック台秤313へ移送し、ここで、計量しながら解こうタンクへ空気輸送する。なお、細粉、切削粉、不良成形体は各工程の別々の箇所から集められるため当初は別タンクに貯められるが、チェック台秤313において計量する際に、ステップ124に示すごとく、まとめられる。以下、細粉、切削粉、不良成形体をまとめて再生粉と記載する。

【0041】なお、不良成形体は後述すごとく、寸法や形状等が規定に満たない未焼成形体であるが、工程からの回収時に集塵機を利用するため、回収時に自然と壊れ、タンク311に貯蔵される際はすでにある程度の粉末状となっている。このため再生粉は粒径が不揃いの粉末状で、平均の粒径は $60\sim100\mu\text{m}$ である。

【0042】そして、上記再生粉を所定量、図4に示す解こうタンク330に吸引式輸送装置324を用いて導入する。導入の際、図4に示す純水タンク323からステップ126に示すごとく、純水を同時に解こうタンク330に導入し、ステップ125に示すごとく、再生粉を解こうし、ステップ127に示すごとく、再生スラリーを得る。

【0043】このステップ125の解こうについて詳細に説明する。再生粉と共に純水を解こう容器330に導入する。この導入時に解こう容器330にセットされたアジテーターを駆動する。導入された再生粉は200kg、純水は170kgで、アジテーター駆動の周波数は10Hzである。次いで、解こう容器330は集塵機335を介して接続された真空ポンプ336により、減圧され、再生粉と純水の混合物が脱泡される。脱泡時のアジテーター駆動周波数は25Hzで、解こう容器330内は $-53\sim-80\text{kPa}$ に保持される。なお、脱泡は30分以上継続して行う。

【0044】次に、アジテーターの駆動周波数を40Hzとして、解こう容器330内を攪拌する。この時、解こう容器330内は $-65\sim-100\text{kPa}$ とした。また解こうは1.5時間行った。これにより、再生粉は新品の一次粒子と同程度の平均粒径 $0.5\sim0.6\mu\text{m}$ に解こうされた。そして、解こう容器330内の再生スラ

リーをポンプ337で2機のスラリータンク341、342に送出する。なお、この送出後に純水を40kg導入し、アジテーターを駆動周波数5Hzで5分間駆動して、解こう容器330内を洗浄すると共に容器330内に付着した再生スラリーを送出する。

【0045】次に、ステップ130に示すごとく、上記スラリータンク341、342において、上述した新品スラリーと再生スラリーとが混合される。この時、再生スラリーと新品スラリーとを交互に導入して、上記スラリータンク341、342をそれぞれ所定量で満たして混合工程を行う。

【0046】すなわち、まず再生スラリーをスラリータンク341に導入する。このとき、スラリータンク342に向かう再生スラリーの経路、新品スラリーの経路はそれぞれバルブ等で停止する。所定量の再生スラリーを導入した後、スラリータンク341に向かう再生スラリーの経路を塞ぎ、スラリータンク342に向かう再生スラリーの経路を開放すると共に、新品スラリーがスラリータンク341に向かう経路を開放し、新品スラリーをスラリータンク341に導入しつつ、再生スラリーをスラリータンク342に対し導入する。

【0047】その後、所定量の新品スラリーと再生スラリーをそれぞれスラリータンク341、342に導入した後、今度は再生スラリーを再びスラリータンク341に、新品スラリーをスラリータンク342に導入する。このような手順を繰り返して、最初に再生スラリー、次に新品スラリー、その次に再生スラリー、さらにその次は新品スラリーという手順で、両スラリータンク341、342に再生スラリーと新品スラリーとを導入する。なお、上記導入の作業中は、各スラリータンク341、342に設けた攪拌器343、344を駆動して攪拌を行う。以上の混合工程からステップ131に示すごとく混合スラリーを得る。

【0048】混合スラリーが充分に攪拌された後、ポンプ345によって、サービスタンク353へ送出する。なお、サービスタンク353の手前には振動篩351と脱鉄器352が設けてあり、ステップ132に示すように、振動篩351により混合スラリー中の粒子で粒径が大であるものが除去される。また、脱鉄器352によって、特に再生粉内に不純物として混じった鉄粉（各工程間は通常パイプ等で移送されるため、配管の鉄がしばしば混入することがある）が除去される。なお、上記脱鉄器352は電磁石よりなる。

【0049】ステップ133において、サービスタンク353内で所定の濃度となるまで混合スラリーに接着剤であるバインダーを導入する。混合スラリーはサービスタンク353において、攪拌器354によってさらに充分な攪拌がされると共に、以降の工程で一次成形体を得るにあたり不足するバインダーの補充が行われる。つまり、再生粉は既にバインダーが導入された後の工程から

回収されているため、ある程度の量のバインダーが付着した状態にある。従って、再生スラリーはバインダーを含んでいる。よって、ステップ133の工程において導入されるバインダーは成形時に足りない分を補う程度の量である。また、上記バインダーの補填量は再生スラリーの新品スラリーに対する割合から予め求められる。そしてサービスタンク353から噴霧乾燥機360に対し混合スラリーが送出される。

【0050】次いで、ステップ134で混合スラリーを噴霧乾燥機に導入し、造粒する（造粒工程）。図2のステップ135で、得られた造粒粉から篩を用いて、所定の粒径に達しなかった細粉を除去する（細粉除去工程）。ここで除去された細粉はステップ121にに移送され、再生粉として利用される。次いで、ステップ136で得られた造粒粉を含むスラリーの成形工程を行い、ステップ137に示すように一次成形体となす。これをステップ138で砥石で所定の形状に研削する研削工程を行い、ステップ140に示すように、所定の形状を持つ未焼成形体とする。この研削において発生した研削粉はステップ139の研削粉回収工程で工程中から集塵機で回収されて、図1のステップ122で再生粉として利用される。

【0051】次いで、得られた未焼成形体はステップ141の検査工程において、所定の形状、寸法を有するかどうかを検査される。この検査工程において不良成形体として判別されたものはステップ142の不良成形体回収工程で集塵機にて工程中から回収され、ステップ123で再生粉として利用される。なお、この集塵機にて回収される際に不良成形体は粉碎され、粉末状になる。

【0052】そして、上記未焼成形体をステップ143の焼成工程で大気焼成し、ステップ144に示すごとく、本例にかかるセラミック体を得る。その後、このセラミック体の表面に内側及び外側電極211、212をメッキ形成し、プラズマ溶射で外側電極212に対し溶射層22を、さらにディッピングで多孔質層23を設けることで図7、図8に示すときガスセンサ素子2を得ることができる。

【0053】次に、本例の作用効果について説明する。本例は新品原料粉からセラミック体を得るプロセス上で発生し、従来であれば廃棄していた細粉除去工程で回収される細粉、一次成形体を研削する際に生じた研削粉、検査工程で不良成形体と見なされたものを回収して、解こうし、再生スラリーとして新品スラリーに対し混合する。このような混合スラリーから各種の工程をへて、未焼成形体を作製し、焼成によりセラミック体を得る。このため、本例によれば新品原料粉を無駄なく、有効に活用することができる。よって、本例によれば、製造工程中で生じた廃材や不良品を再利用可能なセラミック体の製造方法を提供することができる。

【0054】さらに、解こう工程中の攪拌にアジテータ



を用いることで、スラリーに剪断力をかけることができ、解こうを効率よく行くと共に、解こうの速度を高めることができる。また、解こう工程は真空脱気された状態で行っている。これにより、泡が立ち難くなり、内部空洞や穴の空いた造粒粉を生じ難くすることができる。よって、一次成形体を制作する際の成形不良を防止することができる。

#### 【0055】実施例2

本例は、上記解こうにおいて、アジテーターに変えて平羽根を用いる方法、2軸バタフライを用いる方法についてそれぞれ説明する。図9に示すごとく、回転軸411と該回転軸411に直交する方向に軸412つきの羽根413を設けた構成の平羽根41を解こう容器に設置する。

【0056】図10に示すごとく、タービン型インペラ420とバタフライ羽根43とを組み合わせた2軸バタフライ42を解こう容器に設置する。バタフライ羽根43は、円盤本体432と該円盤本体432の中心より垂直方向に突き出した中心軸431とよりなる。円盤本体432の外周には、該円盤本体432の上方及び下方に突き出すように複数個の突出部433、434が円盤本体432の周方向に所定の間隔を開けて配置されている。

【0057】これらの平羽根41及び2軸バタフライ42を、実施例1に示したアジテーターのローターと同様に、それぞれ解こう時に回転させることで、解こう容器内の攪拌を行うことができる。なお、回転の方向は図9、図10に矢線Rとして図示した。

【0058】次に、再生粉の解こう分散特性について、(1)平羽根、(2)アジテーター、(3)2軸バタフライのそれぞれを用いた場合について測定を行った。測定項目について説明する。まず、(1)～(3)のそれぞれを用いて解こうを行った。再生粉が解こうした状態をセディグラフ粒度計で測定した。この測定で2 $\mu$ mふるいにおいて、ふるい落とされた粒子は、(1)で全体重量の93重量%、(2)で94重量%、(3)で94重量%であった。

【0059】また、上述した状態に達するまでに要した時間(例えば(1)においては2 $\mu$ mふるいでふるい落とされた粒子が全体重量の93重量%を占めるにいたる時間である。)、つまり解こう時間は、(1)は10時間、(2)は2時間、(3)は6時間であった。

【0060】また、走査型電子顕微鏡で解こう後の粒子の状態を(1)～(3)のそれぞれについて観察したところ、いずれも凝集した粒子はなく、すべてが一次粒子の状態まで解こうしていた。また、解こう後の再生スラ

リーの粘度を測定したところ、(1)が500cps、(2)が240cps、(3)が220cpsであった。なお、(1)の平羽根による攪拌の際は解こう容器を真空にひかず、常圧で行った。このように、(1)～(3)にかかる手段を利用したいずれの解こう方法を用いても十分に解こうした再生スラリーを得ることができた。従って、(1)～(3)にかかる再生スラリーから、十分に解こうされ、小さくなった粒子からなる混合スラリーを得ることができ、この混合スラリーから作製されたセラミック体は、新品のみのスラリーから作製されたセラミック体と同等の優れた特性を得ることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における、セラミック体の製造方法の工程の流れを示す説明図。

【図2】実施例1における、図1に続く、セラミック体の製造方法の工程の流れを示す説明図。

【図3】実施例1における、セラミック体の製造設備を示す説明図。

【図4】実施例1における、図3に続く、セラミック体の製造設備を示す説明図。

【図5】実施例1における、図4に続く、セラミック体の製造設備を示す説明図。

【図6】実施例1における、アジテーターにおける、ローターとステーターとを示す説明図。

【図7】実施例1における、ガスセンサ素子における固体電解質体の説明図。

【図8】実施例1における、ガスセンサ素子の要部説明図。

【図9】実施例2における、平羽根の説明図。

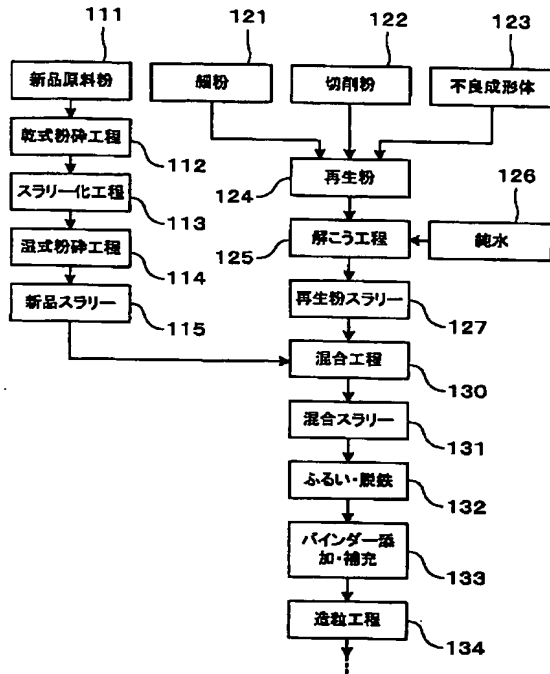
【図10】実施例2における、2軸バタフライの説明図。

#### 【符号の説明】

- 112... 乾式粉碎工程,
- 113... スラリー化工程,
- 114... 湿式粉碎工程,
- 125... 解こう工程,
- 130... 混合工程,
- 134... 造粒工程,
- 135... 細粉除去工程,
- 136... 成形工程,
- 138... 研削工程,
- 139... 研削粉回収工程,
- 141... 検査工程,
- 142... 不良成形体回収工程,
- 143... 焼成工程,

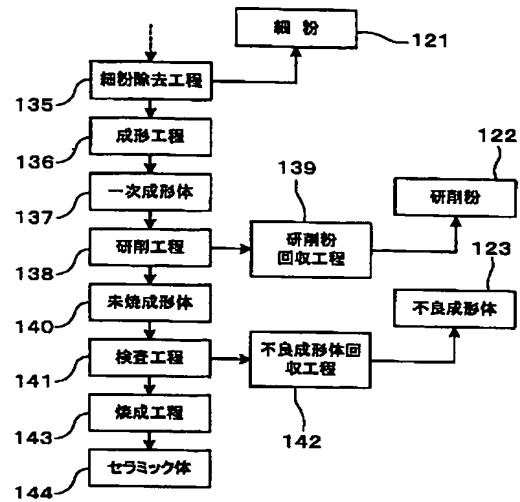
【図1】

(図1)



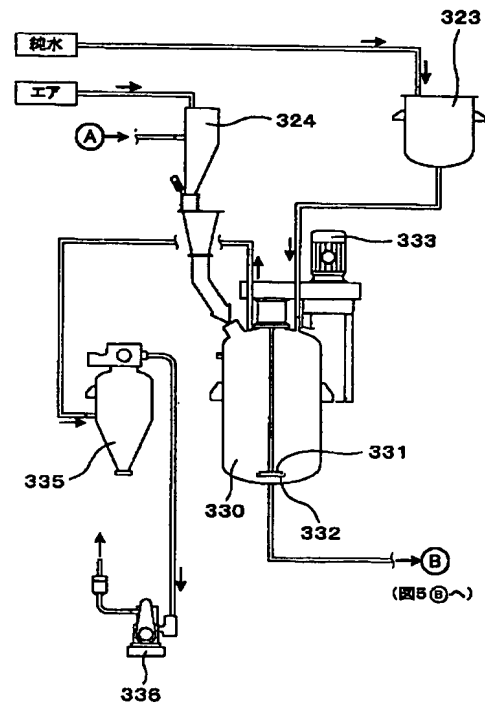
【図2】

(図2)



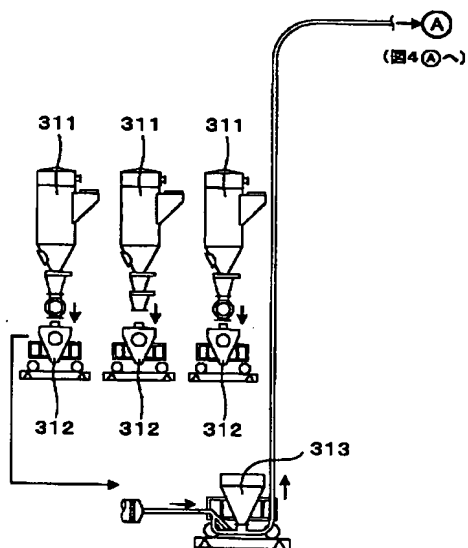
【図4】

(図4)



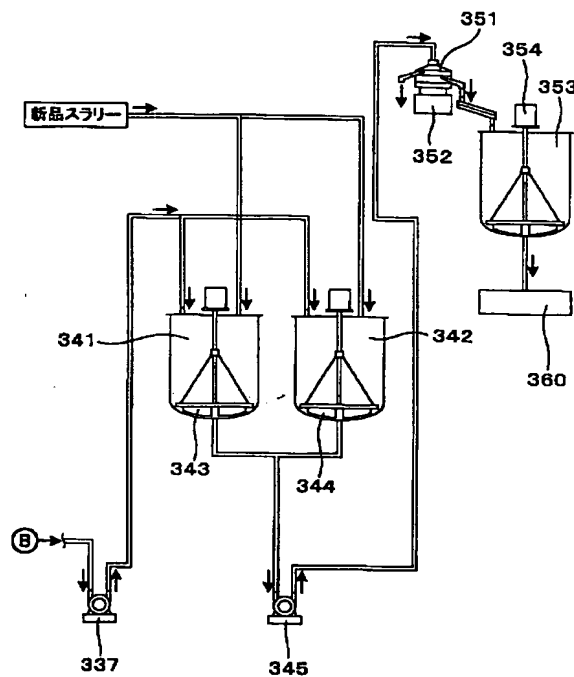
【図3】

(図3)



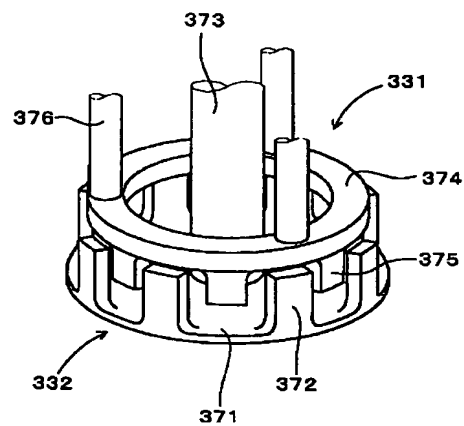
【図5】

(図5)



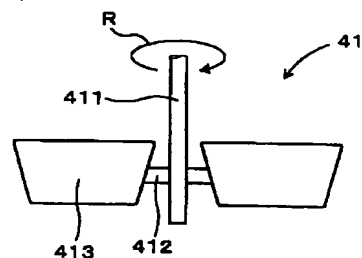
【図6】

(図6)



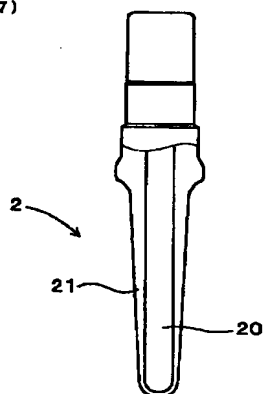
【図9】

(図9)



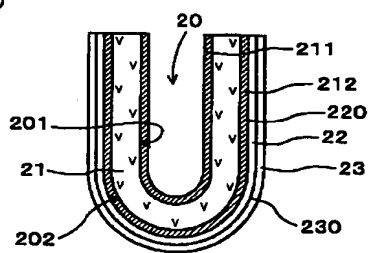
【図7】

(図7)



【図8】

(図8)



【図10】

(図10)

